

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
25. Oktober 2001 (25.10.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/79163 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C07C 315/00, 317/22

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/04081

(22) Internationales Anmeldedatum:  
10. April 2001 (10.04.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
100 18 580.0 14. April 2000 (14.04.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];  
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): PABST, Gunther [DE/DE]; Gaussstr. 12, 68165 Mannheim (DE). KAST, Jürgen [DE/DE]; Forststr. 31, 67459 Böhl-Iggelheim (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: SEMI-CONTINUOUS METHOD FOR PRODUCING 4,4'-DIHYDROXYDIPHENYLSULFONE

(54) Bezeichnung: SEMIKONTINUIERLICHES VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON 4,4'-DIHYDROXYDIPHENYLSULFON

(57) Abstract: The invention relates to a semi-continuous method for producing 4,4-dihydroxydiphenylsulfone, comprising the following steps: (a) reacting phenol with a sulfonating agent; (b) suspending the resulting crude product in hot water which is at least 40 °C and which is free from inert organic solvents and can contain residual amounts of unreacted phenol, and filtering off the product; and (c) returning the resulting waste streams containing the educt and/or product to the production process. Step (b) is carried out using the crude product and water in a weight ratio of 85:15 to 55:45.

(57) Zusammenfassung: Semikontinuierliches Verfahren zur Herstellung von 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon mit den Schritten (a) Umsetzen von Phenol mit einem Sulfonierungsmittel, (b) Suspendieren des entstandenen Rohproduktes in mindestens 40 °C heißem Wasser, welches frei von inerten organischen Lösungsmitteln ist und Restmengen an nicht umgesetztem Phenol enthalten kann, und Abfiltrieren des Produktes sowie (c) Rückführen der entstehenden edukt- und/oder produkthaltigen Abfallströme in den Herstellprozeß, indem man bei Durchführung des Schrittes (b) Rohprodukt und Wasser im Gew.-Verhältnis von 85:15 bis 55:45 einsetzt.

WO 01/79163 A1

Semikontinuierliches Verfahren zur Herstellung von  
4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon

5 Beschreibung

Die vorliegenden Erfindung betrifft ein verbessertes semikontinuierliches Verfahren zur Herstellung von 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon mit den Schritten

10

(a) Umsetzen von Phenol mit einem Sulfonierungsmittel,

(b) Suspendieren des entstandenen Rohproduktes in mindestens 40°C heißem Wasser, welches frei von inerten organischen Lösungsmitteln ist und Restmengen an nicht umgesetztem Phenol enthalten kann, und Abfiltrieren des Produktes sowie

15

(c) Rückführen der entstehenden edukt- und/oder produkthaltigen Abfallströme in den Herstellprozeß.

20

4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon ("4,4'-Bisphenol S") ist unter anderem als galvanotechnischer Hilfsstoff, als Rohmaterial für die Herstellung von Kondensationsharzen, beispielsweise zum Einsatz als Ledergerbstoffe, und für die Herstellung von Fasern und insbesondere Kunststoffen wie Polyethersulfonen von großem wirtschaftlichem Interesse. Da die Eigenschaften der aus 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon hergestellten Polymeren stark vom Reinheitsgrad und vom Isomerenverhältnis der eingesetzten Monomere abhängen, sind selektive Syntheseverfahren für

25

4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon gesucht. Desweiteren sind aus wirtschaftlichen und ökologischen Gründen Syntheseverfahren mit geringsten oder keinen Abfallströmen erwünscht.

30

Syntheseverfahren, die brennbare inerte organische Lösungsmittel wie Methanol, Ethanol, o-Dichlorbenzol oder Toluol bei der Isolierung von 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon aus dem Reaktionsansatz mitverwenden, wie beispielsweise in JP-A 50/106 937, CN-A 87/100 796, EP-A 220 004 oder WO 92/02493 beschrieben, sind ebenfalls aus ökologischen und sicherheitstechnischen Gründen

35

40 denklich.

Aus der US-A 3 297 766 ist ein semikontinuierliches Verfahren zur Herstellung von 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon bekannt, bei dem Schwefelsäure mit Phenol bei 180-188°C unter fortwährendem Abdestillieren des Reaktionswassers umgesetzt, die Reaktionsmischung danach auf 55-75°C abgekühlt und der ausgefallene Feststoff abfiltriert und mit Wasser gewaschen wird. Man erhält so eine Mischung

45

aus 4,4'- und 2,4'-Dihydroxydiphenylsulfon. Die Abfallströme aus der Abfiltration und dem Nachwaschen sowie das beim Abdestillieren des Reaktionswassers ausgetragenen Phenol werden in den nächsten Zyklus des Herstellprozesses zurückgeführt.

5

In der JP-A 50/106 936 wird die Herstellung von 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon durch Umsetzung von Phenol mit einem Sulfonierungsmittel wie Schwefelsäure bei 180-200°C und Auskristallisation und Abtrennung des 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfons beschrieben. Zur

- 10 Isolierung des 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfons wird das rohe Umsetzungsprodukt in einer wäßrigen 3 bis 8 gew.-%igen Phenol-Lösung gelöst oder dispergiert und das 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon mit oder ohne Kühlung auskristallisiert und abgetrennt. Wenn im Reaktionsprodukt nicht umgesetztes Phenol noch in größerer Menge vor-
- 15 handen ist, kann auch nur mit dem Zusatz von reinem Wasser gearbeitet werden. Pro Gewichtsteil Reaktionsprodukt werden 1 bis 5 Gewichtsteile wäßrige Phenol-Lösung verwendet. Die abgetrennte Lösung, welche Phenol und Wasser enthält, kann in einem nachfolgenden Reaktionszyklus wiederverwendet werden. Gemäß dem Ausführungsbeispiel der JP-A 50/106 936 erzielt man bei Behandlung des Reaktionsproduktes mit 75°C heißer, wäßriger, 8 gew.-%iger Phenol-Lösung, Abkühlung auf 40°C und Abzentrifugieren des ausgefallenen 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfons eine Isomerenreinheit von 98,7 %.

- 25 Das Verfahren der JP-A 50/106 936 liefert zwar das gewünschte Produkt in hoher Isomerenreinheit, hat jedoch den Nachteil, daß es mit großen Mengen an wäßriger Behandlungslösung für die Isolierung aus dem Reaktionsansatz arbeitet. Diese Mengen erfordern zum einen großdimensionierte und daher teure Apparaturen, zum an-
- 30 deren wird dadurch die Ausbeute gemindert. Weiterhin hat die Anwesenheit großer Mengen an Phenol bei der Isolierung des Produktes den Nachteil, daß das Phenol leicht unter Bildung von Addukt-Komplexen mit dem Produkt als Verunreinigung in diesem haftenbleiben kann.

35

- Es ist bekannt, daß sich bei Sulfonierungsreaktionen von Phenol mit Schwefelsäure reversible Gleichgewichte einstellen, die über die 2- und die 4-Phenolsulfonsäure mit weiterem Phenol zu 2,4'- und 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon führen. Das zwischen 2,4'- und
- 40 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon bestehende Isomerisierungsgleichgewicht liegt auf der Seite des thermodynamisch stabileren 4,4'-Isomeren. Die Isomerisierung ist jedoch kinetisch gehemmt und es bedarf meist eines Katalysators wie beispielsweise 4-Phenolsulfonsäure, damit sich das Gleichgewicht innerhalb eines ver-
- 45 fahrenstechnisch akzeptablen Zeitraumes einstellt. Das Isomerisierungsgleichgewicht kann weiterhin durch selektiven Entzug des 4,4'-Isomers auf dessen Seite verschoben werden. Weiterhin können

sich bei einem Unterschub an Phenol auch Trimere wie 2,4',4"-Trihydroxytriphenyldisulfon sowie höhere Oligomere der Phenolsulfonsäure bilden.

- 5 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein bei den Stufen der Umsetzung und der Isolierung des Produktes aus dem Reaktionsansatz von inerten organischen Lösungsmitteln freies Herstellverfahren für 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon bereitzustellen, bei dem die Abfallströme in den Herstellprozeß zurückgeführt werden können, das das gewünschte Produkt in hoher Isomerenreinheit und hoher Ausbeute auch ohne nachgeschaltete Reinigungsoperationen liefert und das bei der Isolierung des Produktes aus dem Reaktionsansatz mit möglichst geringen Mengen an Behandlungslösung, die weitgehend frei von nicht umgesetztem Phenol sein sollte, aus-
- 10
- 15 kommt.

- Demgemäß wurde das eingangs definierte semikontinuierliche Verfahren zur Herstellung von 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man bei der Durchführung
- 20 des Schrittes (b) Rohprodukt und Wasser im Gew.-Verhältnis von 85:15 bis 55:45, vorzugsweise 75:25 bis 60:40, einsetzt.

- Das zum Suspendieren des Reaktionsansatzes verwendete heiße Wasser ist frei von inerten organischen Lösungsmitteln, insbesondere
- 25 wassermischbaren wie Methanol, Ethanol, Isopropanol oder Aceton oder gegebenenfalls halogenierten Kohlenwasserstoffen wie Toluol, Chlorbenzol oder Dichlorbenzolen. Die Restmengen an nicht umgesetztem Phenol, die aus dem Reaktionsansatz beim Suspendieren herausgelöst werden können oder zu einem geringen Teil auch im
- 30 eingesetzten Wasser schon vorhanden sein können, wenn dieses aus dem vorangegangenen Zyklus des Herstellprozesses stammt und durch Abdestillieren der Mutterlauge aus dem dortigen Schritt (b) erzeugt wurde, können bis maximal 2,5 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 1,5 Gew.-%, vor allem 0,1 bis 1,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf die eingesetzte Wassermenge, betragen.
- 35

- In einer bevorzugten Ausführungsform weist das zur Behandlung des Reaktionsansatzes in Schritt (b) zugegebene Wasser eine Temperatur von 80°C bis 100°C auf. Besonders gute Ergebnisse erzielt man
- 40 mit Wasser von 90°C bis 100°C. Im Prinzip kann man auch bei Temperaturen über 100°C, beispielsweise bei 100°C bis 130°C, arbeiten, wenn man die Behandlung mit Wasser in einer geschlossenen Apparatur unter Druck durchführt. Die Zugabe des Behandlungswassers kann auch in Form von Wasserdampf erfolgen. Die Dauer der Behandlung mit Wasser ist unkritisch, in der Regel liegt diese bei
- 45 5 Minuten bis 5 Stunden. Normalerweise erfolgt während der Be-

handlung mit Wasser eine mechanische Durchmischung, beispielsweise durch Rühren.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform führt man in  
5 Schritt (b) das Suspendieren des Rohproduktes in Wasser und das  
Abfiltrieren des Produktes bei annähernd der gleichen Temperatur  
durch. Annähernd gleiche Temperatur bedeutet üblicherweise das  
Arbeiten in einem Temperaturintervall von ca. 10°C, insbesondere  
ca. 5°C. Bei dieser Ausführungsform wird eine Abkühlung der Sus-  
10 pension vermieden, die ein Auskristallisieren von gelösten Antei-  
len zur Folge hätte.

Das Suspendieren ("Aufschlämmen") und das Abfiltrieren können mit  
hierzu üblichen Techniken und Apparaten wie beispielsweise Rühr-  
15 kesseln, Mischern oder Knetern für das Suspendieren und Filter-  
nutschen oder Zentrifugen für das Abfiltrieren durchgeführt wer-  
den.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wäscht man das in  
20 Schritt (b) abfiltrierte Produkt mit mindestens 40°C, vorzugsweise  
80°C bis 100°C, insbesondere 90°C bis 100°C heißem Wasser nach.  
Die Menge des zum Nachwaschen verwendeten Wasser sollte möglichst  
gering sein und liegt in der Regel bei maximal 100 %, vorzugs-  
weise maximal 85 % des zum Suspendieren des Reaktionsansatzes  
25 eingesetzten Wassers.

Ganz besonders bevorzugt wird eine Durchführung des Schrittes  
(b), bei der man das Suspendieren des Rohproduktes in Wasser und  
das Abfiltrieren des Produktes bei annähernd der gleichen Tempe-  
30 ratur in einem Temperaturbereich von 80°C bis 100°C, insbesondere  
90°C bis 100°C, durchführt und mit maximal 100 %, insbesondere ma-  
ximal 85 % des zum Suspendieren des Reaktionsansatzes eingesetz-  
ten Wassers, welches auch annähernd die gleiche Temperatur wie  
beim Suspendieren und Abfiltrieren aufweist, nachwäscht.

35 Ein Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahren besteht darin, daß  
das gemäß den vorgenannten Maßnahmen in Schritt (b) hergestellte  
Produkt in der Regel bereits eine durchschnittliche Reinheit von  
>96 %, insbesondere >97,5 %, und eine durchschnittliche Isomeren-  
40 reinheit von >98 %, insbesondere von >98,4 %, besitzt. Diese hohe  
Reinheit und Isomerenreinheit werden dadurch erreicht, daß im Ge-  
gensatz zu allen bisher bekannten Verfahren die während der Um-  
setzung in Schritt (a) gebildeten, bereits sehr reinen Roh-  
kristalle des 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfons nicht zerstört wer-  
45 den, sondern durch das heiße Behandlungswasser von dem in der  
Mutterlauge besser löslichen und darin angereicherten  
2,4'-Dihydroxydiphenylsulfon befreit werden. Die Höhe Selektivi-

tät der Prozeßführung bedingt aufgrund der Löslichkeit von 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon zwar einen Ausbeuteverlust, welcher durch die Rückführung der Abfallströme gemäß Schritt (c) und die semikontinuierliche Prozeßführung letztendlich jedoch wieder aus-  
5 geglichen wird.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß die hauptsächlich das 2,4'-Dihydroxydiphenylsulfon enthaltende Mutterlauge aus Schritt (b) nach Abdestillieren des  
10 Wassers zu Beginn des nächsten Zyklusses des Herstellprozesses in Schritt (a) unter geschickter Ausnutzung des chemischen Gleichgewichtes wieder eingesetzt wird. Dadurch wird der Rückstand der Mutterlauge in Phenolsulfonsäure umgewandelt. Das abdestillierte Wasser kann ebenfalls im nächsten Zyklus wieder in Schritt (b)  
15 eingesetzt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich außerdem durch eine hohe Gesamtausbeute vom meist über 90 %, insbesondere von 92 % oder mehr, jeweils bezogen auf eingesetztes Phenol, aus.

20 Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon zeichnet sich auch durch seine gutes Kristallisationsverhalten aus, d.h. die erhaltenen Kristalle sind groß und gut ausgebildet sowie staubarm, so daß sie gut handhab-  
25 bar und dosierbar sind.

Als Sulfonierungsmittel in Schritt (a) setzt man vorzugsweise konzentrierte Schwefelsäure, Oleum ("rauchende" Schwefelsäure) oder Schwefeltrioxid ("Schwefelsäureanhydrid") ein. Besonders be-  
30 vorzugt wird konzentrierte Schwefelsäure mit einem Gehalt von ca. 70 bis 100 Gew.-%, beispielsweise die handelsübliche ca. 96 gew.-%ige Schwefelsäure.

Der Schritt (a) des erfindungsgemäßen Verfahrens kann wie nach-  
35 folgend beschrieben durchgeführt werden.

Phenol und das Sulfonierungsmittel können gemeinsam vorgelegt und dann auf Umsetzungstemperatur gebracht werden. Das Phenol kann jedoch auch portionsweise oder kontinuierlich im Verlauf der Um-  
40 setzung, insbesondere nach der Aufheizphase, zudosiert werden.

Die Umsetzungstemperatur liegt üblicherweise bei 140°C bis 230°C, insbesondere bei 150°C bis 200°C, vor allem bei 160°C bis 175°C. Bei einer Umsetzungstemperatur von weniger als 165°C wird zweck-  
45 mäßigerweise bei vermindertem Druck gearbeitet, um das Sieden des Phenols zu gewährleisten.

## 6

Das molare Verhältnis von Phenol zum Sulfonierungsmittel, beispielsweise Schwefelsäure, beträgt bei der gesamten Umsetzung in Schritt (a) normalerweise 1,6 : 1 bis 25 : 1, vorzugsweise 1,8 : 1 bis 10 : 1, insbesondere 1,9 : 1 bis 2,5 : 1.

5

Das bei der Sulfonierung von Phenol mit Schwefelsäure bzw. Phenolsulfonsäure entstehende Wasser kann mittels von in der Reaktionsmischung vorhandenem, überschüssigem Phenol laufend azeotrop aus der Umsetzung abdestilliert werden und das Phenol nach Phaseabscheidung des Wasser wieder in den Reaktor zurückgeführt werden. Nach der azeotropen Abdestillation ("Auskreisung") von in der Regel mindestens 50 %, jedoch besser 90 bis 100 % der sich nach der Theorie bildenden Wassermenge wird im allgemeinen kein Phenol mehr in die Umsetzung zurückgeführt, sondern das Phenol nach und nach bei zweckmäßigerweise 160°C bis 200°C abdestilliert. Das nicht umgesetzte Phenol wird im nächsten Zyklus des Herstellungsprozesses wieder eingesetzt.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird in Schritt (a) zuerst Phenol mit dem Sulfonierungsmittel weitgehend zu Phenolsulfonsäure umgesetzt, das hierbei gegebenenfalls entstehende Reaktionswasser durch Destillation entfernt, danach die Phenolsulfonsäure mit weiterem Phenol zum Dihydroxydiphenylsulfon umgesetzt und hierbei entstehendes Reaktionswasser wiederum durch Destillation entfernt.

Danach schließt sich in der Regel eine Isomerisierungsphase des Reaktionsansatzes bei einer Temperatur von üblicherweise 140°C bis 180°C, insbesondere 150°C bis 170°C, und einer Isomerisierungszeit von normalerweise 0,1 bis 10 Stunden, insbesondere 1 bis 4 Stunden, an. Während dieser Isomerisierungsphase verschiebt sich das Gleichgewicht auf die Seite des 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfons und die Menge an 2,4'-Dihydroxydiphenylsulfon nimmt ab. Die Isomerisierung wird in der Regel durch geringe Mengen an Phenolsulfonsäure, welche üblicherweise noch in geringen Mengen im Reaktionsansatz vorhanden ist, insbesondere wenn mit einem leichten stöchiometrischen Überschuß an Sulfonierungsmittel gearbeitet wird, katalysiert.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird nach Durchführung der Umsetzung von Schritt (a), jedoch in der Regel vor Durchführung einer Isomerisierungsphase, überschüssiges Phenol praktisch vollständig durch Destillation entfernt.

## 7

Vor Zugabe des heißen Behandlungswassers gemäß Schritt (b) wird der Reaktionsansatz üblicherweise auf Temperaturen unter 130°C abgekühlt.

- 5 Das Rückführen der entstehenden edukt- und/oder produkthaltigen Abfallströme in den Herstellprozeß, d.h. nach Abdestillation von Wasser in den nächsten Zyklus des Herstellprozesses, gemäß Schritt (c) erfolgt vorzugsweise geschlossen, d.h. vollständig bezogen auf eingesetztes Phenol, die Phenolsulfonsäure als Zwischenprodukt und die Dihydroxydiphenylsulfone. Die Rückführung von mit Wasser in Schritt (a) und aus der Mutterlauge in Schritt (b) azeotrop abdestilliertem Phenol, welches im Kondensat gelöst bleibt und sich nicht als separate Phase durch übliche Phasentrennung abtrennen läßt, gestaltet sich meist unwirtschaftlich -
- 10
- 15 zumal da diese Phenolmengen vernachlässigbar gering sind - und kann damit entfallen.

Unter semikontinuierlicher Verfahrensführung ist die mehrfache Wiederholung ("Zyklen-Fahrweise") von nicht kontinuierlichen Verfahrensschritten mit Rückführung von Prozeßströmen zu verstehen. Die Anzahl der Zyklen, die das erfindungsgemäße semikontinuierliche Verfahren durchlaufen kann, ist im Prinzip nicht begrenzt. Üblicherweise hat sich nach dem dritten oder vierten Zyklus eine quasi-stationäres Gleichgewicht bezüglich der Kenndaten der zurückgeführten Abfallströme und der Reinheits- und Umsatzdaten der Gesamtumsetzung eingestellt. Bemerkenswerterweise reichern sich -

20

25 soweit dies nach Durchlaufen von ca. 10 Zyklen erkennbar ist - keine Verunreinigungen oder Nebenprodukte an.

- 30 Das in Schritt (b) anfallende 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon kann durch übliches Umkristallisieren noch weiter gereinigt werden. Vorzugsweise erfolgt diese Umkristallisation aus einer Wasser-Aceton-Mischung, die in der Regel ein Volumen-Verhältnis von 50:50 bis 97:3, insbesondere 80:20 bis 95:5, aufweist. Anstelle
- 35 von Aceton können jedoch auch andere wasserlösliche oder wasser-mischbare organische Lösungsmittel, z.B. aliphatische Alkohole mit 1 bis 3 C-Atomen wie Methanol, Ethanol, n-Propanol oder Isopropanol, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid, Dioxan, Ethylenglykol, Propylenglykol oder höhere Ethylen- oder Propylenglykole mit
- 40 bis zu 3 Glykoleinheiten, in üblichen Mischungsverhältnissen mit Wasser verwendet werden. Vorteilhaft ist oft auch die Mitverwendung von Aktivkohle bei der Umkristallisation. Das so erhaltene Reinprodukt weist in der Regel eine Isomerenreinheit an 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon von mindestens 99,7 % auf.



## 8

Das nachfolgende Beispiel soll die vorliegende Erfindung verdeutlichen, ohne sie zu beschränken.

## Beispiel

5

## Schritt (a)

512 g Mutterlauge aus dem Schritt (b) des vorangegangenen Zyklus (nicht flüchtiger Anteil: 32,2 Gew.-%) wurden innerhalb von 2,5  
10 Stunden bei 110°C im Vakuum durch Abdestillieren des Wassers aufkonzentriert. Hierzu wurden 346 g (3,7 mol) Phenol und anschließend 437 g (4,3 mol) 96 gew.-%ige Schwefelsäure zudosiert. Danach wurde 1 Stunde bei 160°C gerührt. Dann wurde ein Vakuum von  
150 mbar eingestellt und das entstandene Reaktionswasser innerhalb  
15 halb von 3 Stunden ausgekreist.

45,4 g Restphenol aus dem vorangegangenen Zyklus (nicht flüchtiger Anteil: 72,5 Gew.-%, 0,4 mol) und 472 g (5,0 mol) frisches Phenol wurden bei 165°C und Normaldruck zum Reaktionsansatz dosiert. Das Vakuum wurde auf 300 mbar erniedrigt und das Reaktionswasser innerhalb von 6 Stunden ausgekreist. Danach wurde das überschüssige Phenol so vollständig wie möglich abdestilliert. Insgesamt bildeten sich 180 g phenolhaltiges Reaktionswasser (nicht flüchtiger Anteil: 9,8 Gew.-%, 0,2 mol Phenol) und 62 g  
25 wäßriges Restphenol (nicht flüchtiger Anteil: 74 Gew.-%, 0,5 mol Phenol).

Der Reaktionsansatz wurde mit Stickstoff belüftet und die Temperatur schrittweise innerhalb einer Stunde von 165°C auf 140°C gesenkt. Anschließend wurde noch 3 Stunden bei dieser Temperatur isomerisiert.

## Schritt (b)

35 Zum 100°C heißen Reaktionsansatz (1223 g) wurden 583 g 90°C heißes Wasser, welches durch Abdestillieren aus der Mutterlauge aus Schritt (b) des vorangegangenen Zyklus erhalten wurde, gegeben und der Reaktionsansatz wurde durch 15minütiges Rühren bei 90-95°C aufgeschlämmt. Anschließend wurde die Suspension bei 90°C filtriert und dreimal mit jeweils 160 g 90°C heißem Wasser nachgewaschen. Es wurden 1120g Kristallisat (4,5 mol Dihydroxydiphenylsulfon, bezogen auf frisch eingesetztes Phenol) erhalten.

## Umkristallisation

Das erhaltene Kristallinat wurde in 7200 ml einer Mischung aus Wasser und Aceton im Vol.-Verhältnis von 90:10 bei 80°C unter Mit-  
5 verwendung von Aktivkohle umkristallisiert. Dazu wurde das Kristallinat bei 80°C gelöst, mit 3,2 g handelsüblicher Aktivkohle versetzt und bei dieser Temperatur gerührt. Nach Klarfiltration durch ein beheiztes Druckfilter entstand eine farblose Lösung. Nach Abkühlung auf 25°C wurden die farblosen Kristalle abgesaugt  
10 und zweimal mit jeweils 200 g Wasser gewaschen. Man erhielt 1031 g (4,1 mol, 95 % bezogen auf frisch eingesetztes Phenol) farbloses Reinkristallinat.

Nach Durchführung von 10 Zyklen analog zu der oben beschriebenen  
15 Prozeßführung wurden eine Gesamtausbeute an 4,4'-Dihydroxydi-phenylsulfon von 92 %, bezogen auf eingesetztes Phenol, und eine durchschnittliche Reinheit von 98,4 % (Produkt aus Schritt (b)) bzw. 99,7 % nach Umkristallisation erzielt.

20

25

30

35

40

45

## Patentansprüche

1. Semikontinuierliches Verfahren zur Herstellung von  
5 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon mit den Schritten
  - (a) Umsetzen von Phenol mit einem Sulfonierungsmittel,
  - (b) Suspendieren des entstandenen Rohproduktes in mindestens  
10 40°C heißem Wasser, welches frei von inerten organischen Lösungsmitteln ist und Restmengen an nicht umgesetztem Phenol enthalten kann, und Abfiltrieren des Produktes sowie
  - (c) Rückführen der entstehenden edukt- und/oder produkthaltigen Abfallströme in den Herstellprozeß,  
15 dadurch gekennzeichnet, daß man bei Durchführung des Schrittes (b) Rohprodukt und Wasser im Gew.-Verhältnis von  
20 85:15 bis 55:45 einsetzt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die  
Restmengen an nicht umgesetztem Phenol im Wasser in Schritt  
(b) maximal 2,5 Gew.-% betragen.
- 25 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Wasser in Schritt (b) eine Temperatur von 80°C bis 100°C aufweist.
- 30 4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man in Schritt (b) das Suspendieren des Rohproduktes in Wasser und das Abfiltrieren des Produktes bei annähernd der gleichen Temperatur durchführt.
- 35 5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man in Schritt (b) das abfiltrierte Produkt mit mindestens 40°C heißem Wasser nachwäscht.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man in Schritt (a) als Sulfonierungsmittel konzentrierte Schwefelsäure, Oleum oder Schwefeltrioxid einsetzt.
- 40 7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man in Schritt (a) zuerst Phenol mit dem Sulfonierungsmittel weitgehend zu Phenolsulfonsäure umsetzt, das hierbei gegebenenfalls entstehende Reaktionswasser durch Destillation entfernt, danach die Phenolsulfonsäure mit weite-
- 45

rem Phenol zum Dihydroxydiphenylsulfon umgesetzt und hierbei entstehendes Reaktionswasser wiederum durch Destillation entfernt.

- 5 8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man nach Durchführung der Umsetzung von Schritt (a) überschüssiges Phenol praktisch vollständig durch Destillation entfernt.
- 10 9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man das in Schritt (b) erhaltene 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon durch Umkristallisation aus einer Wasser-Aceton-Mischung weiter reinigt.

15

20

25

30

35

40

45

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/04081

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C315/00 C07C317/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

BEILSTEIN Data, WPI Data, EPO-Internal, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 297 766 A (K.B. BRADLEY, ET AL.) 10 January 1967 (1967-01-10) cited in the application the whole document	1
A	L.E. HINKEL, ET AL.: "4:4'- and 2:4'-dihydroxydiphenyl sulphones" JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, 1949, pages 2854-2856, XP002172779 Royal Society of Chemistry, Letchworth, GB page 2855, last paragraph	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 July 2001

Date of mailing of the international search report

06/08/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

English, R

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/04081

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3297766 A	10-01-1967	NONE	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In ationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/04081

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C07C315/00 C07C317/22

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

BEILSTEIN Data, WPI Data, EPO-Internal, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 3 297 766 A (K.B. BRADLEY, ET AL.) 10. Januar 1967 (1967-01-10) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1
A	L.E. HINKEL, ET AL.: "4:4'- and 2:4'-dihydroxydiphenyl sulphones" JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, 1949, Seiten 2854-2856, XP002172779 Royal Society of Chemistry, Letchworth, GB Seite 2855, letzter Absatz	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:
- \* "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \* "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \* "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \* "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \* "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- \* "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \* "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \* "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \* "G" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

23. Juli 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

06/08/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

English, R

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/04081

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3297766 A	10-01-1967	KEINE	